

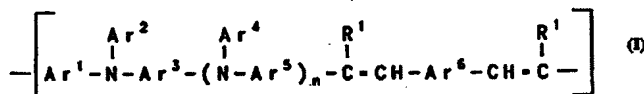


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 11/06, H05B 33/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/09394 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. März 1997 (13.03.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03852 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. September 1996 (03.09.96) (30) Prioritätsdaten: 195 32 574.5 4. September 1995 (04.09.95) DE 195 35 938.0 27. September 1995 (27.09.95) DE (71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder: KREUDER, Willi; Sertoriusring 13, D-55126 Mainz (DE). HÖRHOLD, Hans-Heinrich; Sanddornstrasse 2, D-07747 Jena (DE). ROST, Henning; Schloßgasse 11, D-07743 Jena (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: POLYMERS CONTAINING TRIARYLAMINE UNITS FOR USE AS ELECTROLUMINESCENT MATERIALS

(54) Bezeichnung: POLYMERE MIT TRIARYLAMIN-EINHEITEN ALS ELEKTROLUMINESZENZMATERIALIEN



(57) Abstract

The invention concerns an electroluminescent material including one or more polymers containing structural units of the formula (I) in which the symbols and indices have the following meanings: Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ and Ar⁶, which may be the same or different, are mononuclear and/or polynuclear aryl and/or heteroaryl groups which may be crosslinked by one or more bridges, and/or condensed, and which may also be substituted, Ar¹, Ar³, Ar⁵ and Ar⁶ being linked to the chain by two bonds and Ar² and Ar⁴ by one bond; R¹ is H, a hydrocarbon group with 1 to 22 carbon atoms which may be substituted, preferably with F, and may also contain hetero atoms, preferably O, or Ar⁷ which, independently of Ar¹ to Ar⁶, has the same meaning as Ar¹ to Ar⁶; n is 0, 1 or 2. The properties of the electroluminescent material proposed include a low electroluminescence onset voltage and high efficiency, even though the polymers are not conjugated systems.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-515078

(P2002-515078A)

(43) 公表日 平成14年5月21日 (2002.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	キーワード* (参考)
C09K 11/06	680	C09K 11/06	680
C08G 73/02		C08G 73/02	
C08L 79/02		C08L 79/02	
H05B 33/14		H05B 33/14	B
33/22		33/22	D
		審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 44 頁)	

(21) 出願番号 特願平9-510851
 (86) (22) 出願日 平成8年9月3日 (1996.9.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成10年3月4日 (1998.3.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP96/03852
 (87) 国際公開番号 WO97/09394
 (87) 国際公開日 平成9年3月13日 (1997.3.13)
 (31) 優先権主張番号 19532574.5
 (32) 優先日 平成7年9月4日 (1995.9.4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 19535938.0
 (32) 優先日 平成7年9月27日 (1995.9.27)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 ヘキスト・リサーチ・アンド・テクノロジー
 ・ドイチュラント・ゲーエムベーハー・
 ウント・コンパニー・カーゲー
 ドイツ連邦共和国デー-65926 フランク
 フルト・アム・マイン (番地なし)
 (72) 発明者 クロイダー, ヴィリ
 ドイツ連邦共和国デー-55126 マインツ,
 ゼルトリウスリング 13
 (72) 発明者 ヘアホルト, ハンス-ハインリッヒ
 ドイツ連邦共和国デー-07747 イェナ,
 ザントドルンシュトラッセ 2
 (74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

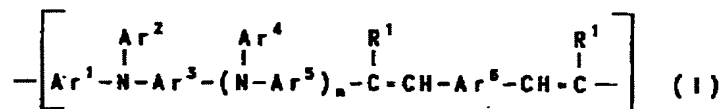
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンス物質としてトリアリールアミン単位を含むポリマー

(57) 【要約】

* 単位を含むポリマー。式 (I) :

エレクトロルミネセンス物質としてトリアリールアミン*

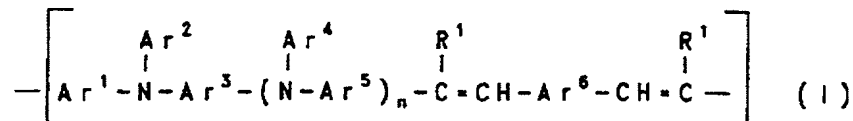


〔式中、記号とインデックスは下記意味を有する: Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶は同じ又は異なるものであって、1個以上の架橋によって連結される及び/又は縮合されることができる、非置換であるか又は置換されることができる単環状及び/又は多環状アリール及び/又はヘテロアリール基であり、Ar¹、Ar⁵、Ar⁶及びAr⁶はそれぞれ二価であり、Ar²とAr⁴はそれぞれ一価である; R¹はH、非置換であるか若しくは置換されることができ、またヘテロ原子を含有するこ

ともできる炭素数1~22の炭化水素ラジカル、又はAr⁷であり、Ar⁷はAr¹⁻⁶とは独立的に、Ar¹⁻⁶に関して定義した通りである; nは0、1又は2である〕で示される構造単位を含む1種以上のポリマーを含むエレクトロルミネセンス物質。本発明のエレクトロルミネセンス物質は特に、エレクトロルミネセンスの低いしきい電圧と、高い効率とを有するが、ポリマーは共役していない。

【特許請求の範囲】

1. 式 (I) :



[式中、記号とインデックスは下記意味を有する:]

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 は同じ又は異なるものであって、1個以上の架橋によって連結される及び／又は縮合されることができる、非置換であるか又は置換されることができる単環状及び／又は多環状アリール及び／又はヘテロアリール基であり、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 はそれぞれ二価であり、 Ar^2 と Ar^4 はそれぞれ一価である；

R^1 はH、非置換であるか若しくは置換されることができ、またヘテロ原子を含有することもできる炭素数1～22の炭化水素ラジカル、又は Ar^7 であり、 Ar^7 は Ar^{1-6} とは独立的に、 Ar^{1-6} に関して定義した通りである；

n は0、1又は2である]

で示される構造単位を含む1種以上のポリマーを含むエレクトロルミネセンス物質。

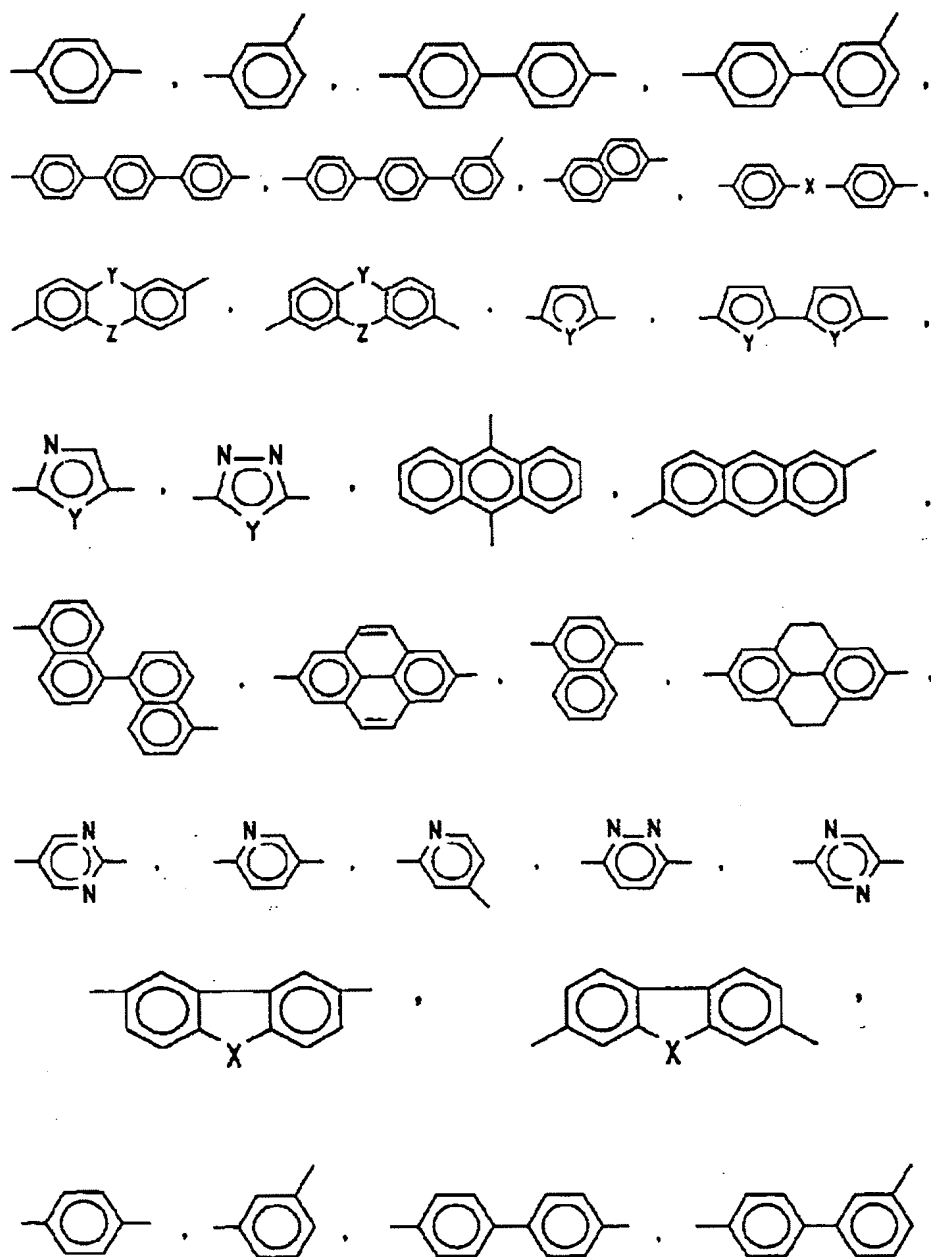
2. ポリマー (単数又は複数種類) が式 (I) の構造単位から成る、請求項1記載のエレクトロルミネセンス物質。

3. 式 (I) 構造単位を含むポリマー (単数又は複数種類) が2～1000構造単位を有する、請求項1又は2に記載のエレクトロルミネセンス物質。

4. ポリマーが式 (I) の異なる構造単位を含む、請求項1～3のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス物質。

5. 式 (I) における記号及びインデックスが下記意味を有する：

Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 は同じ又は異なるものであって、



であり；

Ar^2 、 Ar^4 は、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 と同じであるか又は Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 とは異なるものであって、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 に関して定義した通りであり、ポリマーへの2つの可能な結合点の1つのみが各

場合に実現される；

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 は1個以上のラジカル $R^2 \sim R^7$ によって同じに又は異なって置換されることができる；

X、Zは同じ又は異なるものであって、それぞれ単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CR^2R^3-$ 、 $-CR^4=CR^5-$ 又は CHR^6-CHR^7- である；

Yは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 又は $-NR^8-$ である；

R^1 はH、炭素数1～22の炭化水素ラジカル、又は Ar^7 であり、 Ar^7 は $Ar^1 \sim Ar^6$ に関して定義した通りである；

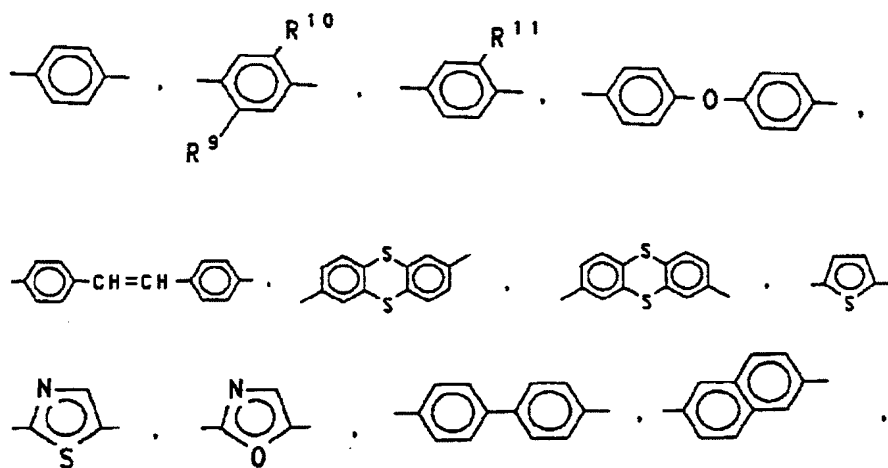
$R^2 \sim R^7$ は同じ又は異なるものであって、それぞれ、H、1個若しくは2個の非隣接 CH_2 基が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-OC-$ 又は $-Si(CH_3)_2-$ によって置換されることもできる炭素数1～22のアルキル基、 $-CF_3$ 、 $-Ph$ 、 $-O-Ph$ 、 $-S-Ph$ 、 $-SO-Ph$ 、 $-SO_2-Ph$ 、F、Cl、Br、I又は $-CN$ である；

R^8 は R^1 に同じであるか又は R^1 とは異なるものであって、 R^1 に関して定義した通りである；

nは0、1又は2である、請求項1～4のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス物質。

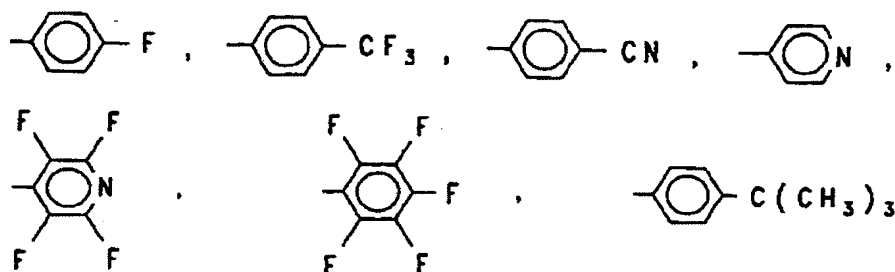
6. 式(I)における記号又はインデックスが下記意味を有する：

Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 は同じ又は異なるものであって、



であり；

Ar^2 、 Ar^4 は同じであるか又は異なるものであって、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 に関して定義した通りであるが、ポリマーへの2つの可能な結合点の1つのみを実現される、又は



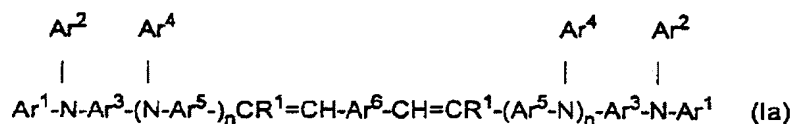
であり；

$R^9 \sim R^{11}$ は同じ又は異なるものであって、それぞれ、F、Cl、炭素数1～2の直鎖又は分枝鎖アルキル又はアルコキシ基である、

請求項1～5のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス物質。

7. 式(I)において、 Ar^1 と Ar^3 が、可能ならば Ar^2 と Ar^4 も、それぞれ同じ意味を有する、請求項1～5のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス物質。

8. 式(I)の構造単位を含む1種以上のポリマーの他に、
式(Ia)：



[式中、記号及びインデックスは式(I)に関して定義した通りであり、式(I)の構造単位を含むポリマーにおける記号及びインデックスと同じ又は異なるものであることができる]

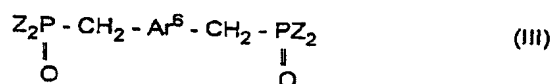
で示される1種以上のポリマーを含む、請求項1～7のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス物質。

9. 請求項1～7のいずれかに記載のポリマーのエレクトロルミネセンス物質としての使用。

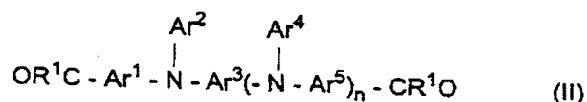
10. 請求項1～7のいずれかに記載のポリマーの正孔伝導体としての使用。

11. 請求項1～7のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス物質の製造方法であって、

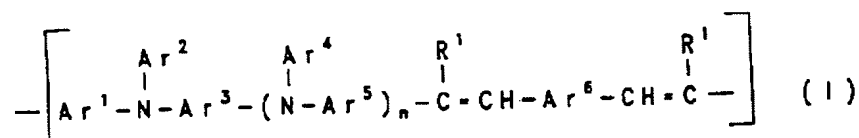
(a) 式(III)：



で示される有機リン化合物を、式(II)



で示されるジアルデヒド又はジケトンと塩基性縮合剤の作用下で縮合させて、式(I)：



[式中、記号とインデックスは下記意味を有する：

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 は同じ又は異なるものであって、1個以上の架橋によって連結される及び／又は縮合されることができる、非置換であるか又は置換されることができる単環状及び／又は多環状アリール及び／又はヘテロアリール基であり、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 はそれぞれ二価であり、 Ar^2 と Ar^4 はそれぞれ一価である；

R^1 はH、非置換であるか若しくは置換されることができ、またヘテロ原子を含有することもできる炭素数1～22の炭化水素ラジカル、又は Ar^7 であり、A

r^7 は Ar^{1-6} とは独立的に、 Ar^{1-6} に関して定義した通りである；

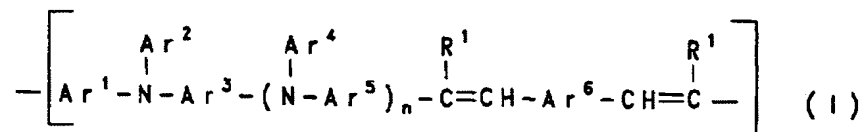
n は0、1又は2である]

で示される構造単位を含むポリマーを得る工程と；

(b) 式(I)の構造単位を含む生成ポリマーをフィルムの形状で、必要な場合には他の層を含むこともできる基体に塗布する工程とを含む方法。

12. 1個以上の活性層を有するエレクトロルミネセンス・デバイスであって、これらの活性層の少なくとも1つが請求項1～7のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス物質であるデバイス。

13. 式(I)：



[式中、記号とインデックスは下記意味を有する：

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 は同じ又は異なるものであつて、1個以上の架橋によって連結される及び／又は縮合されることができる、非置換であるか又は置換されることができる単環状及び／又は多環状アリール及び／又はヘテロアリール基であり、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 はそれぞれ二価であり、 Ar^2 と Ar^4 はそれぞれ一価である；

R^1 はH、非置換であるか若しくは置換されることができ、またヘテロ原子を含有することもできる炭素数1～22の炭化水素ラジカル、又は Ar^7 であり、 Ar^7 は Ar^{1-6} とは独立的に、 Ar^{1-6} に関して定義した通りである；

n は0、1又は2である]

で示される構造単位を含むポリマー。

14. 式(I)の構造単位から成る、請求項13記載のポリマー。

【発明の詳細な説明】

エレクトロルミネセンス物質としてトリアリールアミン単位を含むポリマー主としてディスプレイ要素、VDUテクノロジー及び照明工学の分野における、一連の用途のための大面積ソリッドステート光源は産業上で大きく必要とされている。これらの光源からなされる要求は現在、既存のテクノロジーのいずれによっても完全に充分には満たされることができない。

例えば白熱電球、ガス放電灯及び非自己照明液晶ディスプレイ要素のような、慣用的なディスプレイ及び照明要素の代替え手段として、例えば発光ダイオード(LED)のようなエレクトロルミネセンス(EL)物質とデバイスがしばらく前から用いられている。

DE-A 2 5 4 5 7 8 4 (US-A 3, 9 9 5, 2 9 9に相当)は、検知可能な電荷移動度と低いイオン化力とを有する非晶質及び主として非晶質のポリマー物質の層と、強い電子ドナーと、強い電子アクセプターと、好ましくは少なくとも1種の照明添加剤(luminescencing addive)とを含み、それからの放射線を励起するために層の厚さを通して電流を通すことができる電気接続を備えた放射線源を有するエレクトロルミネセンスデバイスを述べている。

用いられているポリマー物質は例えばポリ(p-フェニレンビニレン)のような共投ポリマーと(例えば、WO-A 9 0 / 1 3 1 4 8を参照のこと)と、また非共投ポリマー(例えば、I. S o k o l i k等, J. A p p l. P h y s. 1 9 9 3, 7 4, 3 5 8 4を参照のこと)もであるが、共投物質が一般により高い電荷キャリア移動度と、したがってより良好な効率と、低いしきい電圧という利点を有する。

ポリマーに基づくデバイスの他に、低分子量有機エレクトロルミネセンスデバイスもしばらく前から知られている。S a i t o等(A p p l. P h y s. L e t t. 1 9 9 0, 5 6, 7 9 9)は発光層としてトリアリールアミンスチルベンを有するこのようなデバイスを述べている。

これらの物質を用いて良好な結果が得られているが、これらの化合物の性質プロフィールはまだかなりの改良をすることができる。

さらに、エレクトロルミネセンス物質、特にポリマーに基づくエレクトロルミネセンス物質の開発は終わったと見なされることは決してできないので、照明デバイスとディスプレイデバイスの製造者はこのようなデバイスのための非常に多様なエレクトロルミネセンス物質に関心を有している。

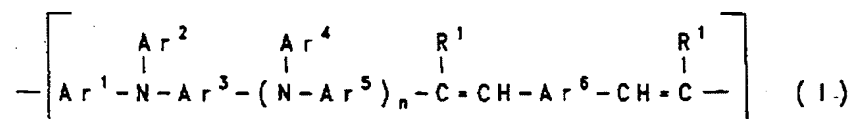
これが、特に、エレクトロルミネセンス物質とデバイスの他の成分との相互作用のみがエレクトロルミネセンス物質の品質に関する結論をも可能にする理由である。

それ故、照明デバイス又はディスプレイデバイスに用いるために適し、これらのデバイスの性質プロファイルを改良する、新規なエレクトロルミネセンス物質を提供することが、本発明の目的である。

今回、トリアリールアミン単位を含むある一定のポリマーがエレクトロルミネセンス物質として特に適することが、意外にも判明した。

これらの化合物の一部は電子写真プロセスのための感光性成分として及び電気的感光性染料(electrically photosensitive dye)の増感剤として(US-A4, 323, 203)知られているが、このことから、エレクトロルミネセンス物質としてのそれらの適合性を演繹することはできない。

したがって、本発明は式(I)：



[式中、記号とインデックスは下記意味を有する：

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 は同じ又は異なるものであつて、好ましくは炭素数4～400、特に好ましくは炭素数4～100、特に非常に好ましくは炭素数4～20の、1個以上の架橋によって好ましくは1個の架橋によって連結される及び／又は縮合されることができる、非置換であるか又は置換され

ることができる単環状及び／又は多環状アリール及び／又はヘテロアリール基であり、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 はそれぞれ二価であり、 Ar^2 と Ar^4 はそ

れぞれ一価である；

R^1 はH、非置換であるか若しくは好ましくはFによって置換されることができ、またヘテロ原子、好ましくはOを含有することもできる炭素数1～22の炭化水素ラジカル、又は Ar^7 であり、 Ar^7 は Ar^{1-6} とは独立的に、 Ar^{1-6} に関しで定義した通りである；

n は0、1又は2、好ましくは0又は1、特に好ましくは0である]

で示される構造単位を含む1種以上のポリマーを含むエレクトロルミネセンス物質を提供する。

式(I)の構造単位から成るポリマーが好ましい。本発明のエレクトロルミネセンス物質は特に、エレクトロルミネセンスの低いしきい電圧と高い効率を有するが、ポリマーは共投していない。さらに、多層状構造では、これは正孔伝導体(hole-conductor)層の成分の1つとして特に適している。

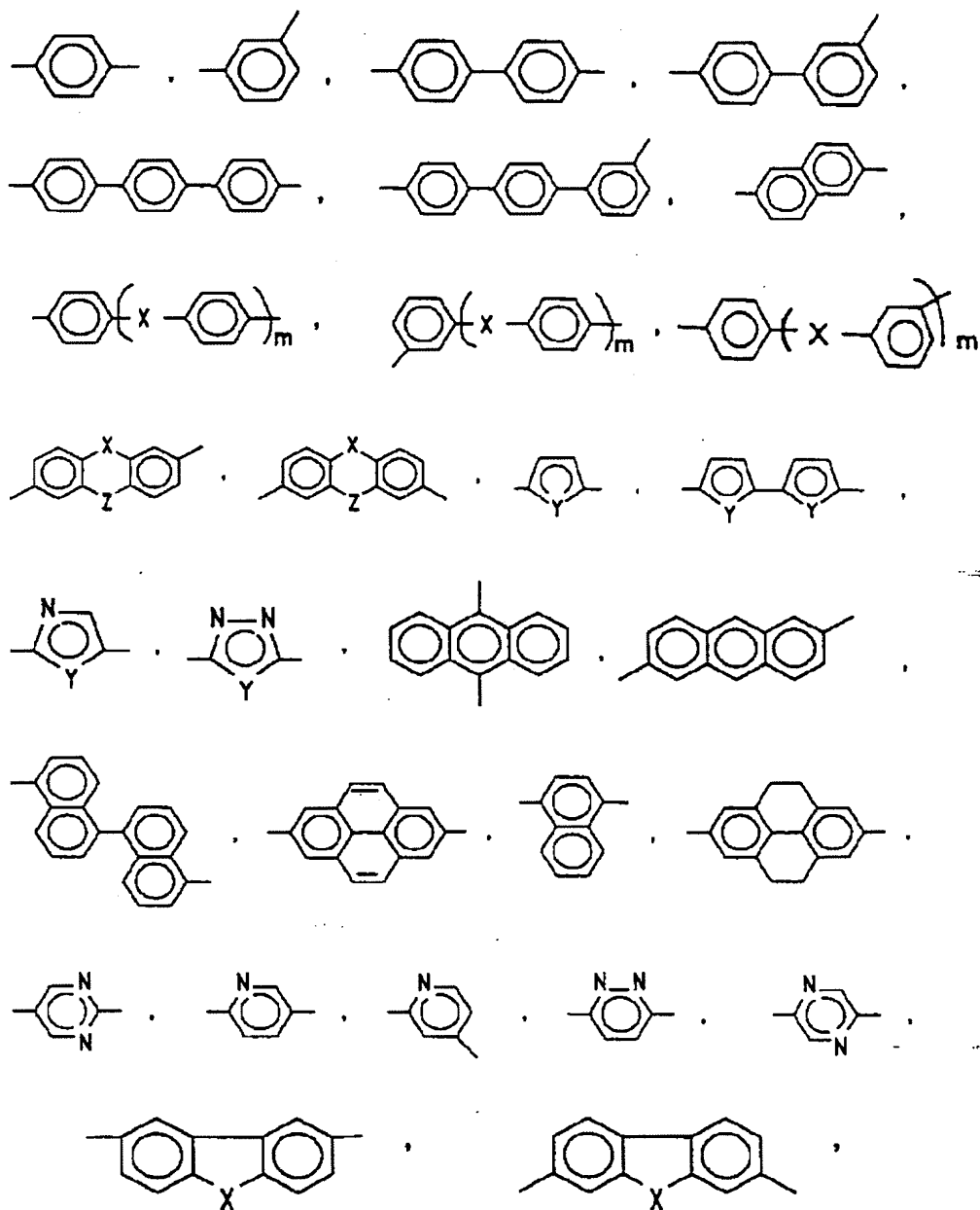
本発明の目的のために、エレクトロルミネセンス物質はエレクトロルミネセンスデバイスの活性層として使用可能である物質である。活性層とは、層が電界の供給時に発光することができること(発光層)及び／又は層が正電荷及び／又は負電荷の注入及び／又は輸送を改良すること(電荷－注入又は電荷－輸送層)を意味する。

したがって、本発明は式(I)の構造単位を含むポリマーのエレクトロルミネセンス物質として、特に正孔伝導層(hole-conducting layer)としての使用をも提供する。

本発明のポリマーは、好ましくは式(I)の構造単位を一般に2～1000個、好ましくは3～500個、特に好ましくは4～300個有する。

記号又はインデックスが下記意味を有する式(I)の構造単位を含むポリマーが好ましい：

Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 は同じ又は異なるもの、好ましくは同じものであって、



であり；

m は1～20、好ましくは1、2又は3、特に好ましくは1である、但し Ar^6 のみに関しては m は好ましくは >1 である；

Ar^2 、 Ar^4 は、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 と同じであるか又は Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 とは異なるものであつて、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6

に関して定義した通りであり、ポリマーの2つの可能な結合点の1つのみが各場合に実現される；

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 は1個以上のラジカル $R^2 \sim R^7$ によって同じに又は異なって置換されることができる；

X、Zは同じ又は異なるものであって、それぞれ単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CR^2R^3-$ 、 $-CR^4=CR^5-$ 又は CHR^6-CHR^7- である；

Yは $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^8-$ である；

R^1 はH、炭素数1～22の炭化水素ラジカル、又は Ar^7 であり、 Ar^7 は $Ar^1 \sim Ar^6$ に関して定義した通りである；

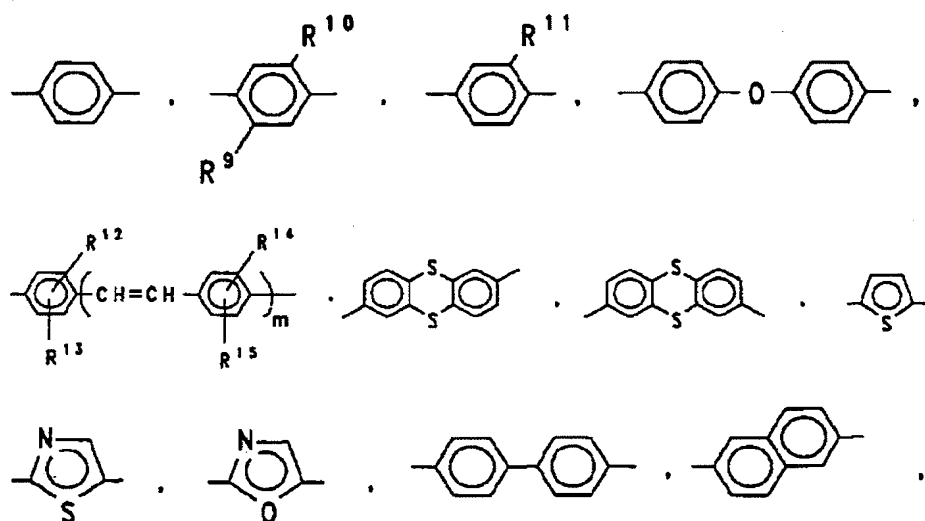
$R^2 \sim R^7$ は同じ又は異なるものであって、それぞれ、H、1個若しくは2個の非隣接 CH_2 基が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-OC-$ 又は $-Si(CH_3)_2-$ によって置換されることがもできる炭素数1～22、好ましくは炭素数1～12のアルキル基、 $-CF_3$ 、 $-Ph$ 、 $-O-Ph$ 、 $-S-Ph$ 、 $-SO-Ph$ 、 $-SO_2-Ph$ 、F、Cl、Br、I又は $-CN$ である；

R^8 は R^1 に同じであるか又は R^1 とは異なるものであって、 R^1 に関して定義した通りである；

nは0、1又は2、好ましくは0又は1、特に好ましくは0である。

記号又はインデックスが下記意味を有する式(I)の構造単位を含むポリマーが特に好ましい：

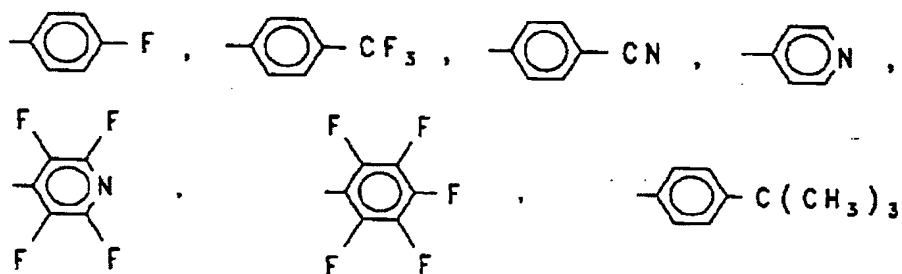
Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 は同じ又は異なるものであって、



であり；

m は1～20、好ましくは1、2又は3、特に好ましくは1である、但し Ar^6 のみに関しては m は好ましくは >1 である；

Ar^2 、 Ar^4 は同じであるか又は異なるものであり、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 に関して定義した通りであって、ポリマーへの2つの可能な結合点の1つのみが各場合に実現されるか、又は



であり；

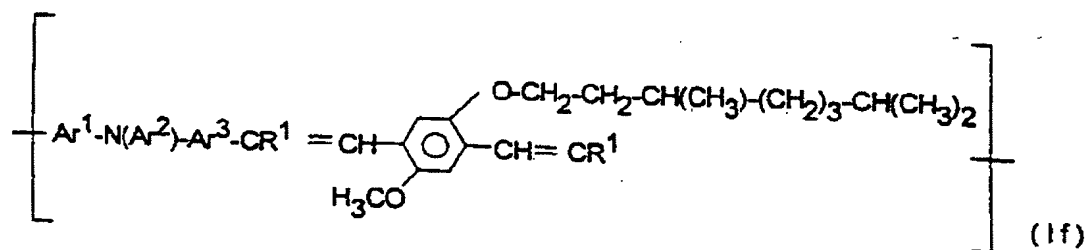
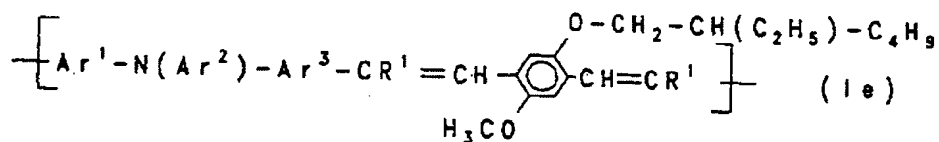
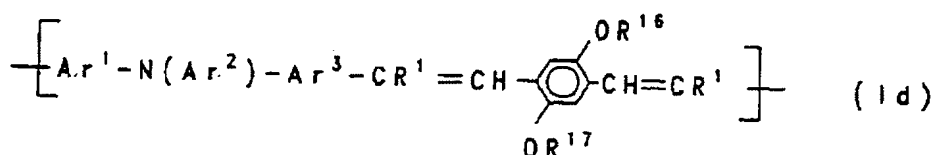
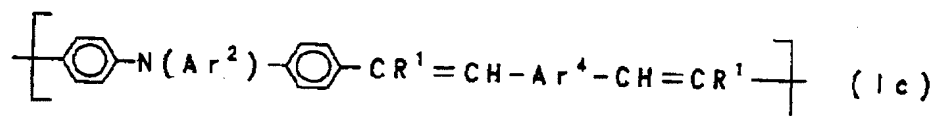
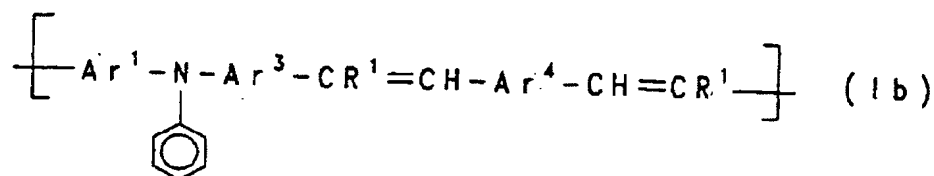
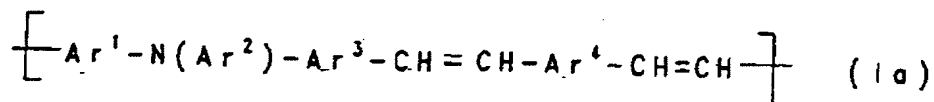
$R^9 \sim R^{15}$ は同じ又は異なるものであって、それぞれ、F、Cl、炭素数1～2、好ましくは炭素数1～12の直鎖又は分枝鎖アルキル又はアルコキシ基であ

R^{12-15} はHであることもできる。

Ar^1 と Ar^3 が、可能ならば Ar^2 と Ar^4 も、それぞれ同じ意味を有する式（

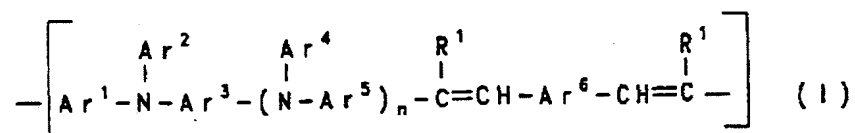
I) の構造単位を含むポリマーが特に非常に好ましい。

式 (I) の構造単位を含む下記ポリマー群が最も好ましい：



式中、 R^{16} 、 R^{17} は炭素数1～12の直鎖又は分枝鎖アルキル基であり、他の記号とインデックスは上記で定義した通りである。

式 (I) の構造単位を含むポリマーの一部は知られており、一部は新規である。したがって、本発明は式 (I)：



[式中、記号とインデックスは下記意味を有する:]

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 は同じ又は異なるものであって、好ましくは炭素数4~400、特に好ましくは炭素数4~100、特に非常に好ましくは炭素数4~20の、1個以上の架橋によって好ましくは1個の架橋によって連結される及び/又は縮合されることができる、非置換であるか又は置換されることができる、単環状及び/又は多環状アリール及び/又はヘテロアリール基であり、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 はそれぞれ二価であり、 Ar^2 と Ar^4 はそれぞれ一価である;

R^1 は非置換であるか若しくは好ましくはFによって置換されることができ、またヘテロ原子、好ましくはOを含有することもできる炭素数1~22の炭化水素ラジカル、又は Ar^7 であり、 Ar^7 は Ar^{1-6} とは独立的に、 Ar^{1-6} に関して定義した通りである;

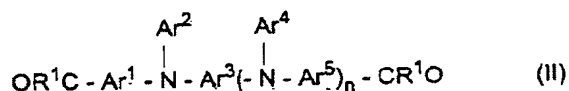
n は0、1又は2、好ましくは0又は1、特に好ましくは0である]

で示される構造単位を含む1種以上のポリマーを含むエレクトロルミネセンス物質を提供する。

式(I)の構造単位を含む新規なポリマーの好ましい用途は、上記エレクトロルミネセンス物質の用途と同じである。

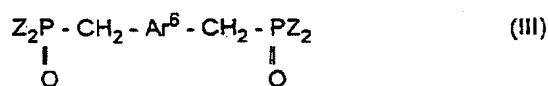
式(I)の構造単位から成るポリマーが好ましい。

本発明のポリマー又は本発明によって用いられるポリマーの製造は、式(II) :



[式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 及び R^1 は式(I)に関して定義した通りである]

で示されるジアルデヒド又はジケトン、式 (I I I) :



[式中、 Ar^6 は式 (I) に関して定義した通りであり、Zは $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$ アルコキシ、好ましくはエトキシ又はアリールラジカル、好ましくはフェニルである]

で示される有機リン化合物と縮合させることによって有利におこなわれる。

縮合は塩基性縮合剤、好ましくはカリウム *tert*-ブトキシド又は水素化ナトリウムの作用によっておこなわれる。

重縮合は、最初に出発成分 (I I) と (I I I) との等モル混合物を溶媒中に不活性雰囲気下で装入し、攪拌しながら、好ましくは少なくともモル量の縮合剤を溶液又は懸濁液中に導入することによって有利におこなわれる。

他の進行方法によると、縮合剤を単独で又は溶媒中のジケトンと共に最初に装入し、二リン成分 (bisphosphorus component) を加えることができる。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン又はジメチルホルムアミドを用いることが好ましく、反応温度は好ましくは $60 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、反応時間は0.1～20時間、好ましくは0.1～5時間、特に好ましくは0.1～1時間である。反応は実際に定量的に進行する。

仕上げ処理 (work-up) は水を加え、必要な場合には例えば酢酸のような酸を加えて、有機反応相を分離することによっておこなうことができる。得られた縮合生成物は精製のために抽出することができるか、又は非溶媒を用いて溶媒中の溶液から沈降させることができる。

製造方法は例えば DD 84272、Hoerhold, H. -H., Z. Chem. 1972, 12, 41～52; Hoerhold, H. -H., Bergmann, R., Gottschaldt, J., Drefahl, G., Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 81, 239～251; Hoe

rhold, H. -H., Bergmann, R., Advances in the Chemistry of Thermally Stable Po

lymers, Warszawa, Polish Scientific Publishers, 29~48 (1977); Hoerhold, H. -H., Helbig, M., Makromol. Symp. 1987, 12, 229~258; 及び Hoerhold, H. -H., Helbig, M., Raabe, D., Opfermann, J., Scherf, U., Stockmann, R., Weiss, D., Z. Chem. 1987, 27, 126 に一般的に述べられている。

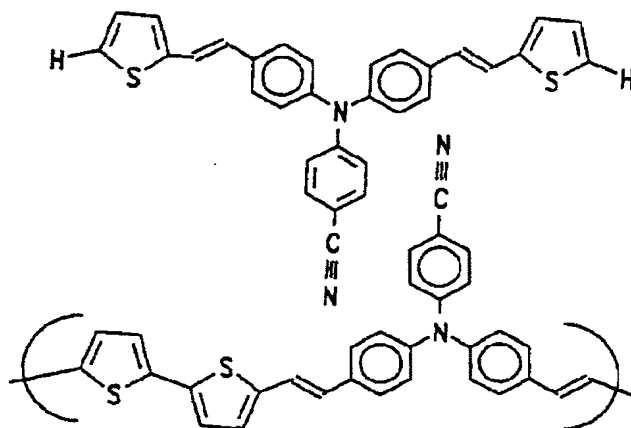
ジケトン ($R^1 \neq H$) を Horner 反応に用いる場合には、E/Z 異性体が形成される。付加的なタイプの異性がビスケトン ($R^1 \neq H$) とビスアルデヒド ($R^1 = H$) の両方において、即ち、2つの二重結合の可能な相対的位置 (トランス-トランス-アンチ、トランス-トランス-シン、シス-トランス-アンチ、シス-トランス-シン、シス-シス-アンチ、シス-シス-シン) から生ずることができ; これらは全て本発明によって包含される。

異なるジアルデヒド又はジケトン及び/又はビスホスホネート (Bisphosphonate) の使用は、簡単な方法で、式 (I) の異なる構造単位を有するコポリマーを生成する。このようなコポリマーでは、式 (I) におけるラジカル R^1 は異なる意味を有することもできる。さらに、モノマーの少なくとも1種を遅れて添加することは、ブロックコポリマーの製造を可能にする。

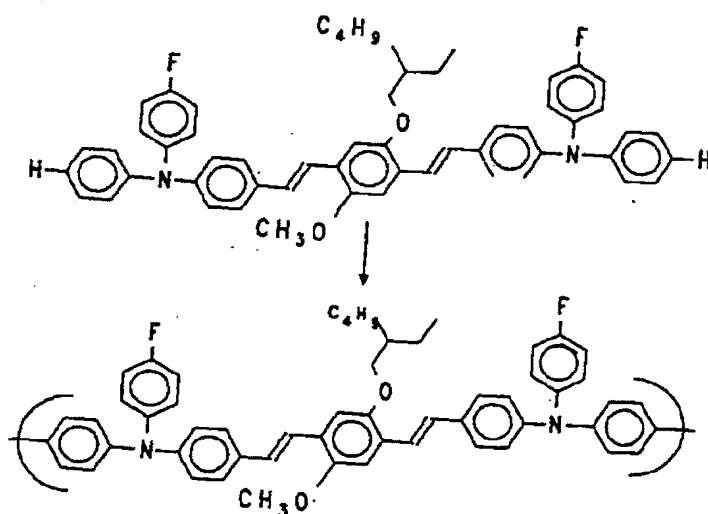
Ar^1 が $Ar^8 - Ar^8$ であり、 Ar^8 が置換されることもできる電子富化芳香族、好ましくはチオフェン-2, 5-イレンである、式 (I) のポリマーの比較的小さい群も、代替手段 (alternative) として、酸化的に (例えば、P. Kovacic, N. B. Jones, Chem. Ber. 1987, 87, 357~379; M. Wada, T. Abw, H. Awano, Macromolecules, 1992, 25, 5125 を参照のこと) 又は電気化学的に (例えば、N. Saito, T. Kanbara, T. Sato, T. Yamamoto, Polym. Bull. 1993, 30, 285 を参照のこと) 重合することができ

る:

酸化による重合



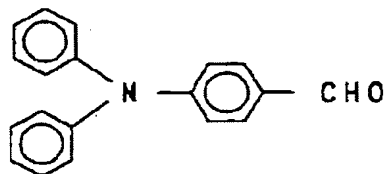
芳香族化合物をScholl反応の条件下で酸化的にカップリングさせることも、同様に可能である：



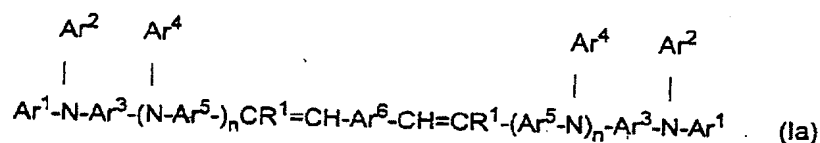
(例えば、J. March, Advanced Organic Chemistry, 第3版, 484頁以降, McGraw Hillとこれに引用された文献を参照のこと)。

明確な(defined)末端基を形成するように、例えば、商業的に入手可能な(H. W. Sands, Jupiter, Fl., USAから)4-(N, N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒドのような、単官能性(monofunctional)アルデヒド

ド又はケトンを加えることは、重合中のモル質量を調節するために有利である可能性がある：



例えば4-(N,N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒドのような、単官能性アルデヒド又はケトンの2モルを式(III)の有機リン化合物の1モルと共に用いると、これは式(Ia)：



[式中、記号とインデックスは式(I)に関して定義し、選択した(prefered)通りである]

で示されるセスキマーを生成する。

このような化合物も同様に、特に本発明のポリマーとの混合物として、エレクトロルミネセンス物質として適する。

メタ置換された構造要素を有する出発化合物の重合では、大環状化合物を形成することができる。それ故、本発明の化合物又は本発明によって用いられる化合物は、エレクトロルミネセンス物質としてのこれらの大環状化合物の使用を妨げない、これらの大環状化合物の混合物の形状であることもできる。

出発化合物(II)と(III)は有機合成に関する標準的な論文、例えばHouben-Weyl, Methoden der Organischen

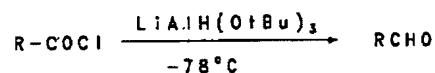
Chemie, George-Thieme-Verlag, Stuttgartに述べられているように、それ自体公知の文献方法によって製造される。

これらは前記反応のために知られ、適した反応条件下で製造される。本明細書ではこれ以上詳述しない、それ自体公知の変形(variant)を用いることもできる

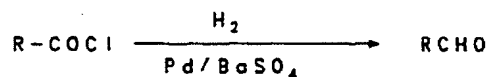
縮合成分として必要とされるビス（ジフェニルホスフィンオキシド）又はビス（ホスホン酸エステル）は、例えば、対応するビス（ハロメチル）化合物とエチルジフェニルホスフィニット（ $(C_6H_5)_2P-O-C_2H_5$ ）又はトリエチルホスフィットからMichaelis-Arbusov反応を用いて容易に入手可能である。

式（II）のジアルデヒドの合成は、当業者が熟知する種々なタイプの反応によっておこなうことができる。

したがって、アルデヒドは例えばビス（カルボン酸）誘導体から例えばリチウムトリス（アルコキシアラナート）又は H_2/Pd （“Rosenmund還元”）のような還元剤による制御還元（controlled reduction）によって得ることができる：

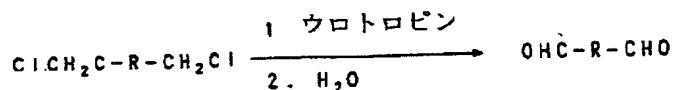


（例えば、Fuson in Patai, “The Chemistry of the Carbonyl Group”, 1巻, 211～232頁, Interscience, New York 1966を参照のこと）。



（例えば、Tylander, “Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals”, 398～404頁, Academic Press, New York 1967を参照のこと）。

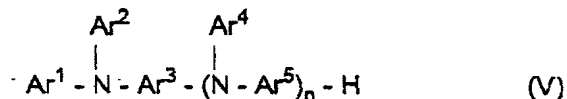
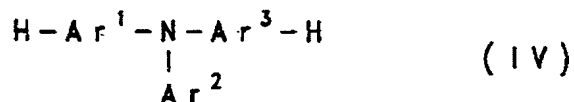
ジアルデヒドはビス（クロロメチル）先駆体から例えばSommelet反応によって得ることができる：



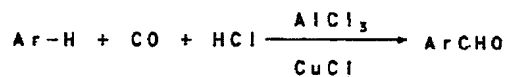
（例えば、Angyal, Organic Reactions, 1954, 8

, 197を参照のこと)。

しかし、親アミン (IV) と (V) :

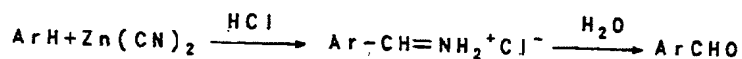


に求電子の芳香族置換を受けさせることが好ましい。このためには、例えば、Gattermann-Koch反応:



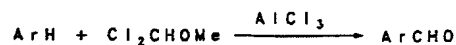
(例えば、Crounse, Organic Reactions, 1949, 5, 290~300を参照のこと) ;

Gattermann反応:



(例えば、Truce, Organic Reactions, 1957, 9, 37~72を参照のこと) ; 又は

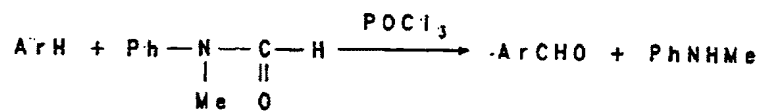
芳香族化合物とジクロロメチルメチルエーテルとの反応:



(例えば、Rieche等, Chem. Ber. 1960, 93, 88又はLevin等, Org. Prep. Proced. Int. 1978, 10, 201を参照のこと)

のように、非常に多くの方法が知られている。

しかし、Vilsmeier反応 (DMFも使用) が好ましい:



(例えば、Jutz, *Advances in Organic Chemistry*, 9巻, 1部, 225~342頁, Boehme, Viche編集, Interscience, New York, 1976, 又はJackson, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 533を参照のこと)。

式(I)のR¹が水素でない場合には、出発物質としてジケトンを用いる。

これらは例えば、用いるアミドがホルムアミドでない場合の上記Vilsmeier反応によって製造することができる。

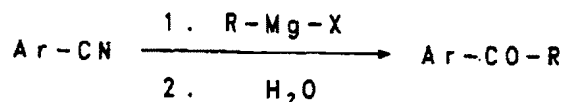
さらに、ジケトンはFriedel-Craftsアシル化によって:



(例えば、Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, 2巻, 979~1047, Interscience, N

ew York, 1963~65を参照のこと) ; 又は

シアノアリーレンによるGrignard反応によって:



(例えば、KharaschとRainmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, 767~845頁, Prentice Hall, Eaglewood Cliffs, N. J., 1954を参照のこと)

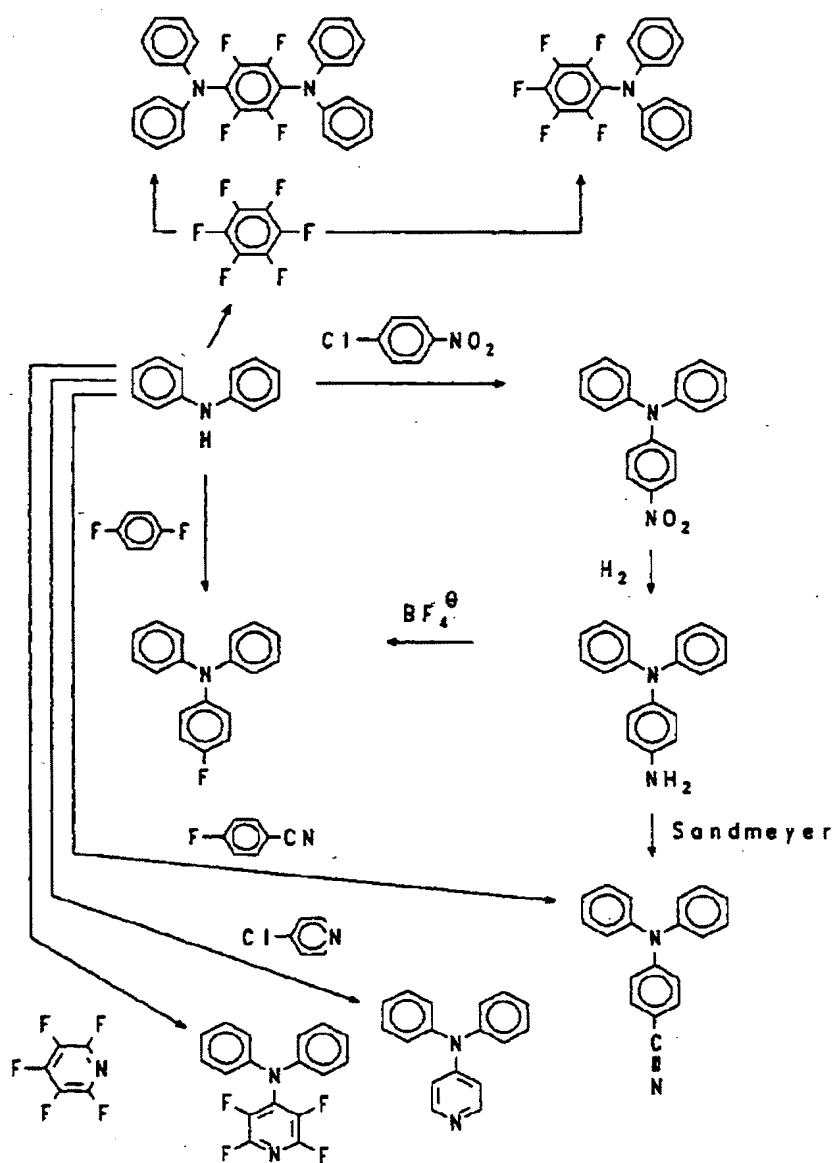
製造することができる。

ジアルデヒドとジケトンの出発化合物は第3級芳香族アミン(IV)と(V)である。これらは当業者が熟知する公知反応によって製造することができる。

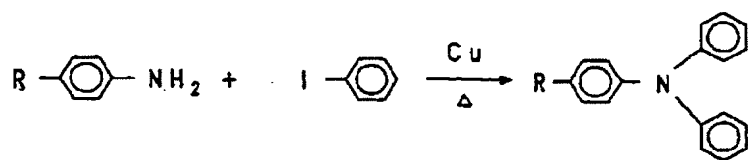
第3級及び第2級芳香族アミンの工業的製造方法の概要は、例えば、McKetta, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, 3巻, 134~196頁, Decker, New Yorkに見いだすことができる。

第2級芳香族アミンから出発して、第3級芳香族アミンを例えばスキーム1に示す方法によって製造することもできる。

スキーム1



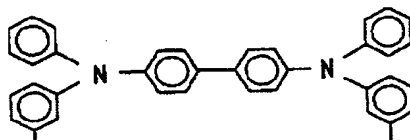
アルキル置換芳香族化合物をヨード芳香族化合物と、銅触媒作用下で反応させる場合には、例えば、N-(アルキルアリール)-ジアリールアミンを得ることができる：



R：アルキル、好ましくはC₁-C₂₂アルキル、特に好ましくはt-ブチル又は

ネオペンチル。

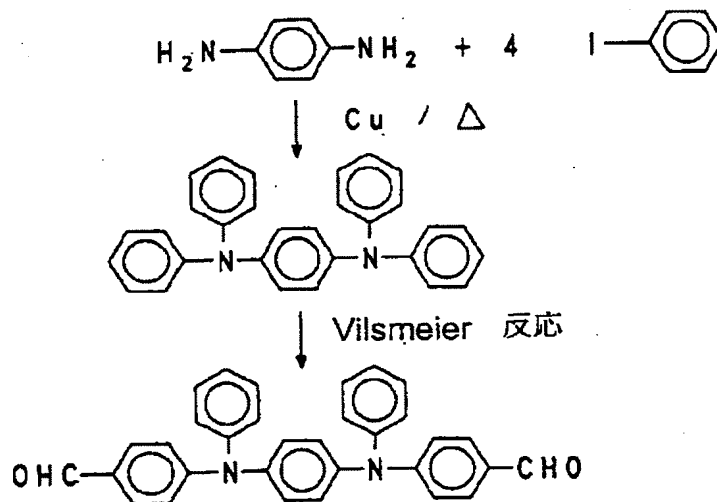
Ar³がビフェニル基である化合物の出発物質として、例えば、商業的に入手可能な (H. W. Sands, Jupiter, Fl., USAから) N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ-m-トリルベンジジン:



を用いることが可能である。

nが1である式(I)のポリマーの出発化合物は例えば下記スキーム2に従って製造することができる:

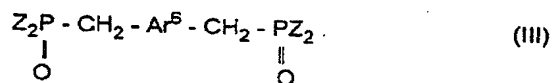
スキーム2



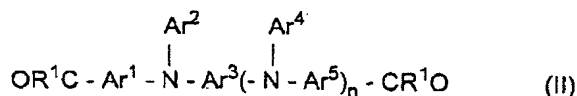
エレクトロルミネセンス物質として用いるためには、式(I)の構造単位を含むポリマーを一般にフィルムの形状で基体に、例えば浸漬又はスピニング(spin coating)のような、当業者が熟知する方法によって塗布する。

したがって、本発明はエレクトロルミネセンス物質の製造方法であって、

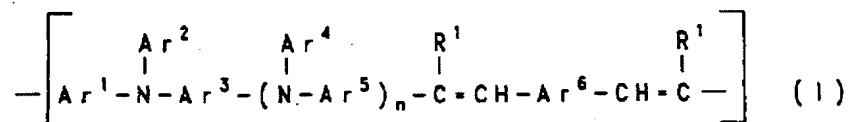
(a) 式(III) :



で示される有機リン化合物を、式 (I I) :



で示されるジアルデヒド又はジケトンと、塩基性縮合剤の作用下で縮合させて、
式 (I) :



[式中、記号とインデックスは下記意味を有する:]

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 は同じ又は異なるものであつて、好ましくは炭素数4~400、特に好ましくは炭素数4~100、特に非常に好ましくは炭素数4~20の、1個以上の架橋によって好ましくは1個の架橋によって連結される及び/又は縮合されることができる、非置換であるか又は置換されることができる単環状及び/又は多環状アリール及び/又はヘテロアリール基であり、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 及び Ar^6 はそれぞれ二価であり、 Ar^2 と Ar^4 はそれぞれ一価である;

R^1 は、非置換であるか若しくは好ましくはFによって置換されることができ、またヘテロ原子、好ましくはOを含有することもできる炭素数1~22の炭化水素ラジカル、又は Ar^7 であり、 Ar^7 は Ar^{1-6} とは独立的に、 Ar^{1-6} に関して定義した通りである;

n は0、1又は2、好ましくは0又は1、特に好ましくは0である]

で示される構造単位を含むポリマーを得る工程と;

(b) 式 (I) の構造単位を含む生成ポリマーを、必要な場合には他の層を含

むこともできる基体に、フィルムの形状で塗布する工程とを含む方法をも提供する。

本発明はさらに、1個以上の活性層を有し、これらの活性層の少なくとも1つが1種以上の本発明のポリマーを含むエレクトロルミネセンス・デバイスを提供する。活性層は例えば発光層及び／又は輸送層及び／又は電荷注入層であることができる。

このようなエレクトロルミネセンス・デバイスの一般的構造は例えばUS 4, 539, 507及びUS 5, 151, 629に述べられている。ポリマー含有エレクトロルミネセンス・デバイスは例えばWO-A 90/13148又はEP-A 443861に述べられている。

これらは通常、カソードとアノードとの間にエレクトロルミネセンス層(electroluminescing layer)を含み、電極の少なくとも1つは透明である。さらに、1個以上の電子注入層及び／又は電子輸送層をエレクトロルミネセンス層とカソードとの間に挿入することができる、及び／又は1個以上の正孔注入(hole-injection)層及び／又は正孔輸送(hole-transport)層をエレクトロルミネセンス層とアノードとの間に挿入することができる。適当なカソードは好ましくは金属又は金属合金であり、例えば、Ca、Mg、Al、In、Mg/Agである。適当なアノードは、例えばガラス若しくは透明なポリマーのような透明な基体上の、例えばAuのような金属又は、例えばITO（酸化インジウム／酸化スズ）のような金属導体である他の物質である。

操作中に、カソードはアノードに対して負の電位に置かれる。このようにして、カソードからの電子は電子注入層／電子輸送層に注入されるか、又は直接発光層中に注入される。同時に、アノードからの正孔は正孔注入層及び／又は正孔輸送層に注入されるか、又は直接発光層中に注入される。

注入された電荷キャリアは供給電圧の作用下で活性層を通して相互の方向に移動する。これは電荷輸送層と発光層との間の界面において又は発光層内で、発光しながら再結合する電子／正孔対を生じる。

発光の色は発光層として用いる物質によって変化することができる。

エレクトロルミネセンス・デバイスは例えば自己照明ディスプレイ要素、例えばコントロール・ランプ(control lamp)、アルファニューメリック・ディスプレイ(alphanumeric display)、サインとして及び光電子カプラ(optoelectronic coupler)に用いられる。

その優先権が本出願によって主張されるトイツ特許出願19532574.5及び19535938.0と、本出願のアブストラクトとは明白に本出願に援用される。

実施例によって、本発明を非限定的に説明する。

実施例において、

T : 示差走査熱量測定(DSC)によって測定されるガラス転移温度

M_n : 分子量の数平均値

VPO : 蒸気圧浸透圧測定(例えば、Cherdron, Kern, Braun, Praktikum der Makromolekularen Chemieを参照のこと)

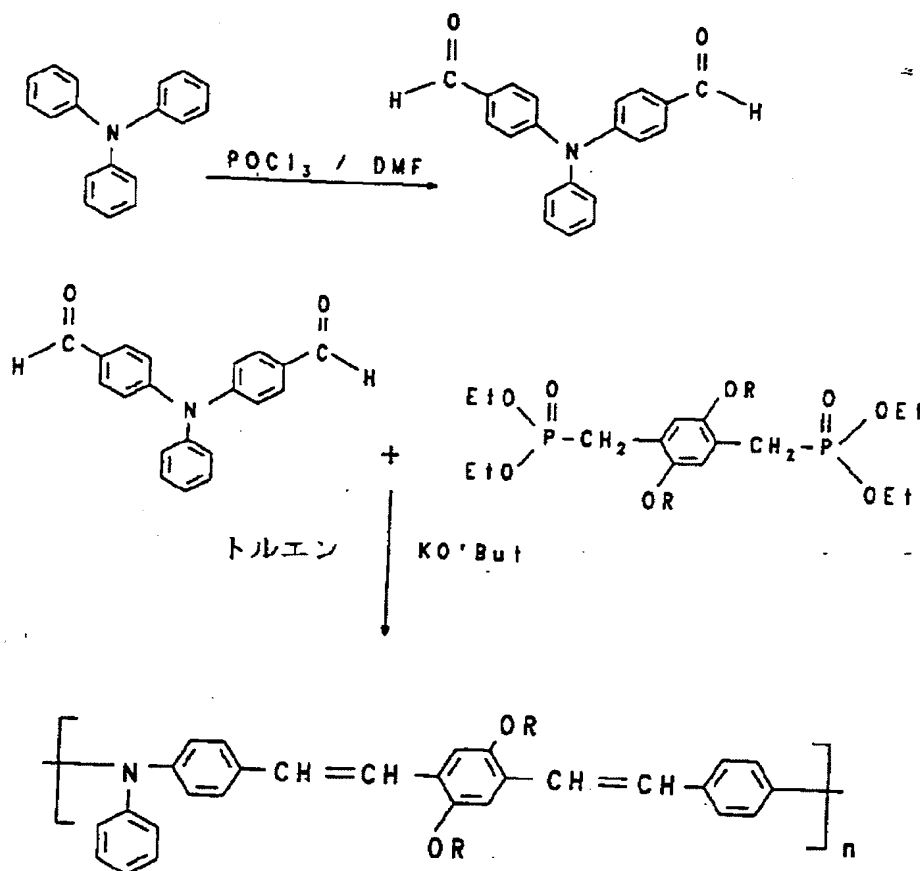
GPC : ゲル浸透クロマトグラフィー, 基準 : ポリスチレン

MS : 質量分光測定

UV/VIS : UV/VIS分光法

実施例

合成経路 :



実施例 1

4, 4' - ジホルミルトリフェニルアミン

トリフェニルアミン [245.35] = 5 g (0.020 mol)

塩化ホスホリル [153.33] = 13.74 g (0.089 mol)

ジメチルホルムアミド [73.10] = 6.54 g (0.089 mol)

塩化ホスホリルとDMFとを水分を排除しながらかつ氷冷しながら混合し、20分間後にトリフェニルアミンを数回に分けて(in portions)加える。次に、混合物を80℃において8時間攪拌し、300gの破碎氷上に注入し、室温にさせ、クロロホルムで抽出する。溶媒を除去した後に、暗緑色油状物をトルエン中に吸収させ、中性酸化アルミニウムの床で覆ったガラスフィルターフリットに通して濾過する。透明な黄色溶液を蒸発乾固させ、石油エーテル/トルエンから再結晶する。これは黄色結晶を71%収率で生成する。融点：142℃。

$C_{20}H_{15}NO_2$ (301.31) : 計算値 : C : 79.71 H : 5.01 N

: 4.64 ; 実測値 : C : 80.12 H : 5.16 N : 4.58

1H NMR (CD_2Cl_2) δ = 7.1 ~ 7.8 (m, 13芳香族化合物)、9.8 (s, 2CHO)。

実施例2

2, 5-ジオクチルオキシ-1, 4-ビス (ブロモメチル) ベンゼン

スターラーと、還流冷却管と、滴下ロートとを備えた1リットル三口フラスコ中で22gのヒドロキノンジオクチルエーテル (0.066mol) と、27.8gのパラホルムアルデヒド (0.927mol) と、34.7gの臭化ナトリウム (0.337mol) と、400mlの水酢酸とを攪拌しながら80℃に加熱し、35mlの濃硫酸と45mlの水酢酸との混合物を1時間の期間にわたって滴加する。この混合物を80℃において5時間攪拌し、次に室温に冷却する。沈殿した固体を吸引によって濾別し、水によって数回洗浄する。有機濾液を50

0mlの蒸留水中に細心に注入して、塩化メチレンによって数回抽出する。抽出物を固体と一緒にした後、これを $CaCl_2$ 上で乾燥させ、続いて、溶媒を留去する。残渣のヘキサンからの再結晶は白色結晶 (融点83℃) のマットを生じる。

収量 : 26.6g = 理論量の77%。

$C_{24}H_{40}Br_2O_2$: 計算値 : C 55.40 H 7.60 Br 30.72 (5

20.366) 実測値 : C 55.56 H 7.69 Br 30.08

実施例3

2, 5-ジオクチルオキシ-1, 4-キシリレンビス (ジエチルホスホネート)

磁気スターラーと蒸留付属装置とを備えた250ml二口フラスコ中で20.81gの2, 5-ジオクトキシ-1, 4-ビス (ブロモメチル) ベンゼン (0.04mol) と13.29gのトリエチルホスフィット (0.08mol) とを130℃に加熱し、形成される臭化エチルを留去する。この混合物を1時間の期間にわたって190℃に加熱し、この温度においてさらに3時間攪拌する。残

留するトリエチルホスフィットを除去するために、この温度において真空をさらに30分間加える。冷却後に、残渣は凝固して、ワックス様塊が生ずる、これを石油エーテルから再結晶する。これは白色微結晶、融点41℃（文献融点：41℃）を生成する。

収量：20.8g＝理論量の82%。

実施例4

ポリ（フェニルイミノ-1,4-フェニレン-1,2-エテニレン-2,5-ジオクトキシ-1,4-フェニレン-1,2-エテニレン-1,4-フェニレン）
2,5-ジオクトキシ-p-キシリレンビス（ジエチルホスホネート）：

$$[634.18] = 4.20 \text{ g } (0.006 \text{ mol})$$

4,4'-ジホルミルトリフェニルアミン：

$$[301.31] = 2.00 \text{ g } (0.006 \text{ mol})$$

カリウムt-ブトキシド：

$$[112.21] = 2.00 \text{ g } (0.017 \text{ mol})$$

溶媒：トルエン

4.2gのジホスホネートと2.0gのジアルデヒドとを保護ガス下で沸点のできるだけ少量のトルエン（約20ml）中に溶解し、2.0gの固体のカリウムt-ブトキシドと攪拌しながら混合する。この反応混合物は激しく泡立ち、突然に粘稠になる。数分間後に、混合物が攪拌可能な状態に留まるように、さらにトルエン（約10ml）を細心に加える。2時間後に、溶媒を減圧下で除去し、残渣をクロロホルム中に加熱しながら吸収させ、イソプロパノール中で沈殿させる。吸引濾過後に、固体をメタノールによって5時間抽出する。ポリマーが黄色の光沢あるファイバーとして86%収率で得られる。

UV/VIS分光法： $\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4.7$)

475 nmにおいて第2最大

$$0.1 \lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$$

DSC：ガラス転移温度＝79℃

蛍光分光法： $\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$

480 nmにおいて0-0転移

電気化学: DPP: $E^{ox1}=0.67\text{ V}$ $E^{ox2}=0.74\text{ V}$

CVによる、両段階とも可逆的。

分子量: $M_n=22600$ (VPO)

$M_w=55400$ (GPC)

バンドギャップ: $E=2.51\text{ eV}$ ($0.1\lambda_{\text{max}}\text{ UV}$)

$E=2.58\text{ eV}$ (0-0転移)

実施例5

エレクトロルミネセンス・デバイス

クロロベンゼン中の実施例4からのポリマーの溶液 (20 mg/ml) を窒素下で 1000 rpm において、ITO (インジウムスズ酸化物) で被覆されたガラスサポート (構造化(structured)、ストリップ 2 mm 幅) にスピンコーティングによって塗布する。保護ガス雰囲気を維持しながら、このガラスサポートをロックを介して高真空蒸着ユニット中に移す。 $2 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ において Ca ストリップ (2 mm 幅、 230 nm 厚さ) をポリマー層上にマスクを用いて ITO ストリップに対して直角に蒸着させる。このようにして得られたデバイス、即ち、ITO/ポリマー/Ca をサンプル・ホルダーに配置し、電極をスプリング・フィンガー接点(spring finger contact)を介して電源に接触させて、ITO ストリップを正にし、Ca ストリップを負にする。十分に高い電圧を供給すると、対応マトリックス要素から緑色エレクトロルミネセンスが観察される。

しきい電圧: 6.7 V

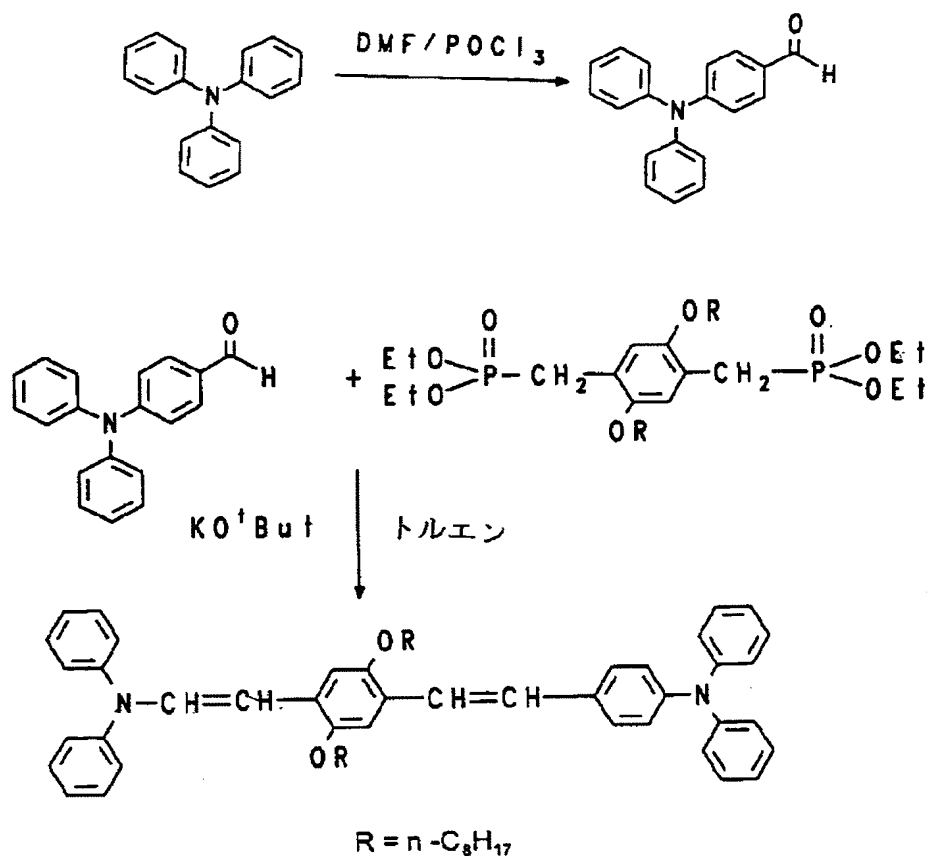
最大効率: 10.0 V 及び 0.003 A/cm^2 において 0.047%

最大放射強度: 60 Cd/m^2

実施例6

2, 5-ジオクトキシ-1, 4-ビス (4-ジフェニルアミノスチリル) ベンゼン

合成経路



4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド：

$$[273.31] = 1.3 \text{ g } (0.0047 \text{ mol})$$

2,5-ジオクトキシ-p-キシリレンビス(ジエチルホスホネート)：

$$[634.18] = 1.50 \text{ g } (0.0023 \text{ mol})$$

)

カリウムt-ブトキシド [112.21] = 0.5 g (0.0047 mol)

溶媒：トルエン

ジフェニルアミノベンズアルデヒドとビスホスホネートとを150mlのトルエン中に保護ガス下に入れる。攪拌しながら、カリウムt-ブトキシドを沸点において一度に加える、混合物は強度に発泡する。混合物を80℃においてさらに2時間攪拌させ、次に、200mlの10%濃度の酢酸溶液によって加水分解する。混合物を激しく攪拌して、次に分液ロートに移す。有機相を水と共に数回洗浄し、次に無水硫酸ナトリウム上で乾燥させる。次に、これを蒸発させて、少量

にして、粗生成物をカラムクロマトグラフィー（中性酸化アルミニウム、溶離剤：トルエン）によって精製する。溶媒を除去し、乾燥させて、輝橙色の結晶を82%収率で得る。

分析データ：UV/VIS： $\lambda_{\max}=423\text{ nm}$ $\lg \epsilon=4.8$ $E_g^{\text{opt}}=2$

60 eV Mp (DSC) = 131°C

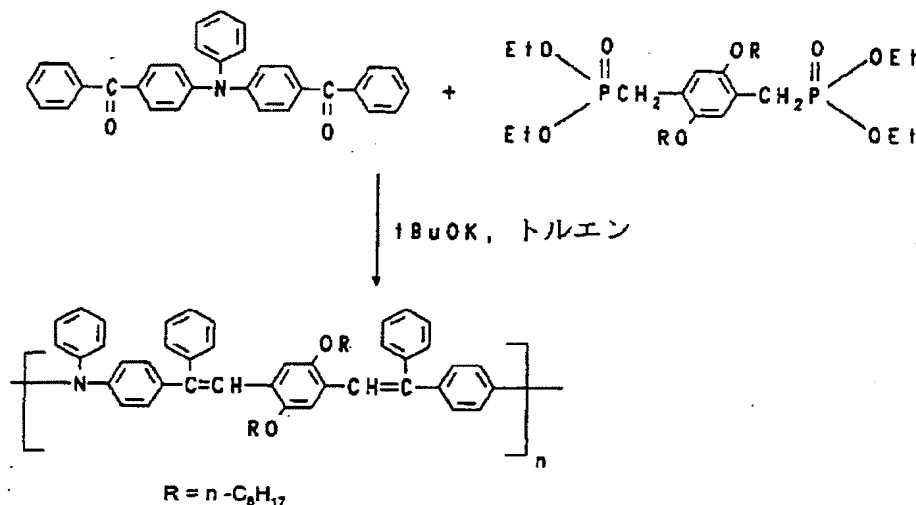
分子量 (MS) = 873 (分子ピーク(molecular peak))

酸化電位 $E^{\text{ox1}}=0.71\text{ V}$ (Ag/AgClに対して)

実施例7

ポリ [フェニルイミノ-1, 4-フェニレン-1-フェニル-1, 2-エテニレン-2, 5-ジオクトキシ-1, 4-フェニレン-2-フェニル-1, 2-エテニレン-1, 4-フェニレン]

合成経路



4, 4'-ジベンゾイルトリフェニルアミン = 0.0047 mol

2, 5-ジオクトキシ-p-キシリレンビス-

(ジエチルホスホネート) = 0.0047 mol

カリウム t-ブトキシド = 0.0178 mol

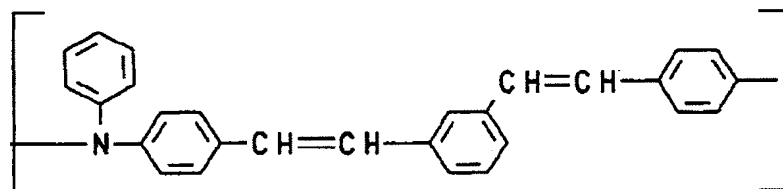
溶媒：トルエン

トリフェニルアミンの直接Friedel-Craftベンゾイル化によって得られた4, 4'-ジベンゾイルトリフェニルアミン [mp. 143°C, S. S

taskun, J. Org. Chem. 1968, 33 (1968) 3031] をビスホスホネートと共に、攪拌しながら、保護ガス下で、沸点におけるだけ少量のトルエン (約30ml) 中に溶解し、固体のカリウムt-ブトキシドと混合する。混合物は短時間後に粘稠になり、これをさらにトルエン (3x10ml) によって希釈し、さらに3時間加熱し、上記実施例におけるように仕上げ処理する。黄色ポリマー、 $M_n > 4000$ (VPO)。

実施例8

ポリ (フェニルイミノ-1, 4-フェニレン-1, 2-ビニレン-1, 3-フェニレン-1, 2-ビニレン-1, 4-フェニレン)



4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン

1, 3-フェニレンビス (メトメチレニレン (ジエチルホスホネート)

カリウムt-ブトキシド [112]

1500g (5mmol) の実施例1に述べたジアルデヒドを1.89g (5mmol) のビスホスホネートと共に、50mlのトルエン中にインターガス (inter gas) 下で、加熱しながら溶解する。100°Cにおいて、10mlのトルエン中に懸濁させた塩基1.232g (11mmol) を全て一度に加える。反応混合物は発泡して、粘稠になる。還流下での1時間後に、実施例4に述べたようにメタノール中で沈殿させることによって、混合物を仕上げ処理する。

収率: 41%

UV/VIS: 390nm, $\log \epsilon = 4.5$, $\phi_{PL} = 95\%$, $E_{ox1} = 0.8$

5V vs AG/AGII、

$$E_{g}^{opt} = 2.87 \text{ eV}$$

実施例9

エレクトロルミネセンス・デバイス

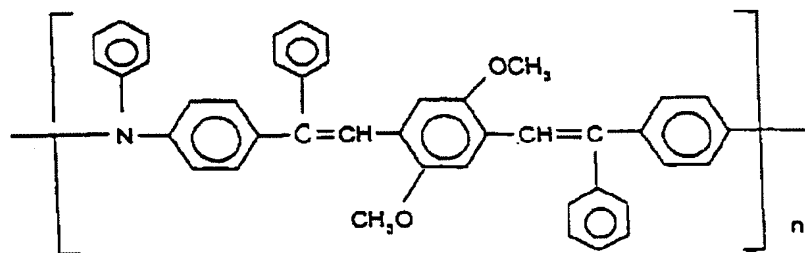
クロロベンゼン中の実施例8からのポリマーの溶液 (20 mg/ml) を窒素下で 1000 rpm において、ITO (インジウムスズ酸化物) で被覆されたガラスサポート (構造化、ストリップ 2 mm 幅) にスピニングによって塗布する。保護ガス雰囲気を維持しながら、このガラスサポートをロックを介して高真空蒸着ユニット中に移す。 $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ においてCaストリップ (2 mm 幅、 230 nm 厚さ) をポリマー層上にマスクを用いてITOストリップに対して直角に蒸着させる。このようにして得られたデバイス、即ち、ITO/ポリマー/Caをサンプル・ホルダーに配置し、電極をスプリング・フィンガー接点を介して電源に接触させて、ITOストリップを正にし、Caストリップを負にする。十分に高い電圧を供給すると、対応マトリックス要素からの青緑色エレクトロルミネセンス ($\lambda_{\text{max}} = 437 \text{ nm}$) が観察される。

しきい電圧: 3.4 V

最大効率: $3 \times 3 \text{ mm}$ から 5.4 V 及び 3.8 mA において 0.11% ポリマー層の厚さは 95 nm であった。

実施例10

ポリ [(N-フェニルイミノ-1,4-フェニレン-1,2-(1-フェニル)エテニレン-1,4-(2,5-ジメトキシ)フェニレン-1,2-(2-フェニル)エテニレン-1,4-フェニレン)]



4,4'-ジベンゾイルトリフェニルアミン = 1.80 g (4 mmol)

2, 5-ジメトキシ-p-キシリレンビス-

(ジエチルホスホネート) = 1.74 g (4 mmol)

カリウムt-ブトキシド = 1.80 g (16 mmol)

溶媒: トルエン

4, 4'-ジベンゾイルトリフェニルアミンと2, 5-ジメトキシ-p-キシリレンビス(ジエチルホスホネート)とを15 mlのトルエン中に加熱しながら溶解し、アルゴン下でカリウムt-ブトキシドと混合する。混合物を110℃において6.5時間攪拌し、次に、少量のトルエンを加えて、粘度を減じ、冷却後に、混合物を50 mlの10%濃度の酢酸によって加水分解する。有機相を分離し、水相を再びトルエンによって抽出し、一緒にした有機相を水セパレーターを用いて乾燥させる。溶液を蒸発させ、ヘキサン中で沈殿させる。ポリマーを吸引濾過し、乾燥させ、メタノールによって抽出し、一定重量になるまで乾燥させる(黄色粉末)。

収量: 1.8 g (理論量の78%)

$C_{42}H_{33}NO_2$ [583.67] $T_g: 181^\circ C$ (DSC)

$M_n = 5200$ (GPC)

$M_w = 11300$ (GPC)

分析データ: UV/VIS: $\lambda_{max} = 408 \text{ nm}$ $lg \epsilon = 4.4$ $E_g^{OPT} = 2$

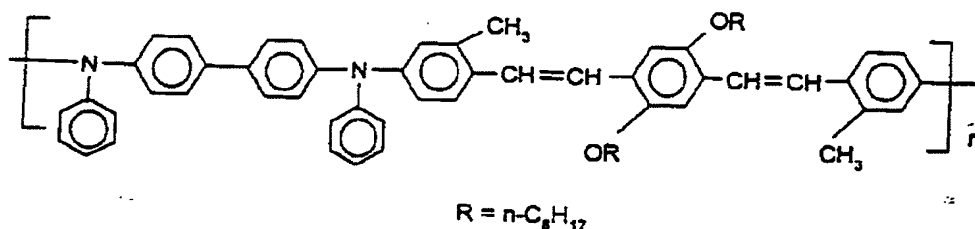
. 60 eV

蛍光: $\lambda_{max, em} = 512 \text{ nm}$ $\phi = 25\%$

酸化電位 $E^{OX1} = 0.80 \text{ V vs Ag/AgCl}$

実施例 11

ポリ(フェニルイミノ-1, 4-フェニレン-1, 4-フェニレンフェニルイミノ-3-メチル-1, 4-フェニレン-1, 2-エテニレン-2, 5-ジオクトキシ-1, 4-フェニレン-1, 2-エテニレン-2-メチル-1, 4-フェニレン)



保護ガス下で攪拌しながら、3 g のホスホネートと 2.7 g のジホルミルベンジジンとを約 30 ml のトルエン中に溶解して、115℃に加熱する。固体形の塩基 1.05 g を全て1度に加える、混合物は激しく発泡して、粘稠になる。この混合物を沸点においてさらに2時間攪拌し、次に、さらに200 ml のトルエンを加えて、高温溶液を粘性性の沈殿から濾別する。濾液を蒸発乾固させ、クロロホルム中に入れ、イソプロパノール中で沈殿させる。これは輝黄色のフロックを生成し、これを吸引濾過し、真空乾燥させる。

収率：60%

モル質量：Mn (VPO) = < 25000

Mn (GPC) = 83000

Mw (GPC) = 202000

$\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_2$ (898.60)

分析データ：UV/VIS： $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$ $\lg \epsilon = 4.8$ $E_g^{\text{opt}} = 2.56 \text{ eV}$

56 eV

蛍光： $\lambda_{\text{max, em}} = 497 \text{ nm}$ $\phi = 53\%$

酸化電位 $E^{\text{ox1}} = 0.68$ 及び $0.75 \text{ V vs Ag/AgCl}$

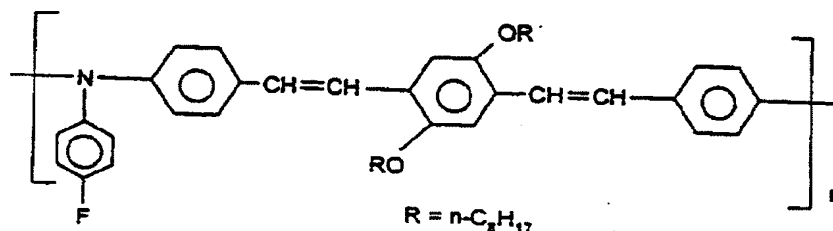
実施例 12

実施例 11 からのポリマーを含むエレクトロルミネセンス・デバイスを実施例 5 と同様な方法を用いて製造した。しきい電圧：2.8 V；最大効率：5.2 V 及び 7 mA において 0.20%； 100 Cd/m^2 の光強度が検出された。このデバイスは黄色のエレクトロルミネセンスを表示した。

実施例 13

ポリ（4-フルオロフェニルイミノ-1, 4-フェニレン-1, 2-エテニレン

ー2, 5-ジオクトキシ-1, 4-フェニレン-1, 2-エテニレン-1, 4-フェニレン)



(a) 4-フルオロトリフェニルアミンを4-ヨードフルオロベンゼンとジフェニルアミンとから、Leonard, Sutton, J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 1564の方法を用いて製造した。

(b) 4-フルオロ-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミン

4-フルオロトリフェニルアミン = 5.00 g (0.018 mol)

塩化ホスホリル = 14.55 g (0.094 mol)

ジメチルホルムアミド = 6.94 g (0.094 mol)

塩化ホスホリルとDMFとを、水分を排除しつつ氷冷しながら、混合し、20分間後にフルオロトリフェニルアミンと混合する。混合物を次に80℃において

8時間攪拌して、300 gの破碎氷上に注入し、室温に温度上昇させ、クロロホルムによって抽出する。溶媒を除去した後に、濁った褐色の固体をトルエンに入れ、中性酸化アルミニウム床によって覆われたガラスフィルターフリットに通して濾過する。透明な黄色溶液を蒸発乾固させ、石油エーテル/トルエンから再結晶する。これは黄色結晶を51%収率で生成する。融点：204～205℃。C₂₀H₁₄NO₂F

(319.29) : 計算値 : C : 75.22 H : 4.41 N : 4.38

実測値 : C : 74.92 H : 4.53 N : 4.24

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ = 9.8 (s, 2H), 7.81-7.74 (d, 4H), 7.19-7.11 (m, 8H).

(c) 重合

2, 5-ジオクトキシ-p-キシリレンビス-

(ジエチルホスホネート)	= 4.13 g (0.0065 mol)
4-フルオロ-4', 4"-	
ジホルミルトリフェニレアミン	= 2.08 g (0.0065 mol)
カリウム t-ブトキシド	= 1.50 g (0.0133 mol)

溶媒: トルエン

ジホスホネートとジアルデヒドとを保護ガス下で沸点の30 mlのトルエン中に溶解して、固体形のカリウム t-ブトキシドと混合する。この反応混合物は激しく発泡して、突然に粘稠になる。数分間後に、混合物が攪拌可能な状態に留まるように、さらにトルエンを細心に加える。2時間後に、溶媒を減圧下で除去して、残渣をクロロホルム中に加熱しながら入れ、イソプロパノール中で沈殿させる。固体を吸引濾過して、次にメタノールによって5時間抽出する。ポリマーが黄色かせ様(skein-like)ファイバーとして78%収率で得られる。

モル質量: $M_n = 8300$ (GPC)

$M_w = 28000$ (GPC)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Appl. No.
PCT/EP 96/03852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09K11/06 H05B33/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09K H05B H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 557 534 (IDEMITSU KOSAN) 1 September 1993 see the whole document ---	1-14
A	EP,A,0 610 514 (IDEMITSU KOSAN) 17 August 1994 see the whole document ---	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 002 & JP,A,07 053955 (YASUHIKO SHIROTA;OTHERS: 01), 28 February 1995, see abstract --- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 November 1996		Date of mailing of the international search report 11.12.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Drouot, M-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 96/03852

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 002 & JP.A.08 054746 (MITSUBISHI CHEM CORP), 27 February 1996, see abstract ---	1,10
A,P	PHYSICA B, DEC. 1995, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 216, no. 1-2, ISSN 0921-4526, pages 43-52, XP002018079 HEUN S ET AL: "Hole transport in triarylamine doped polymers" ---	1,10
A	CHEMICAL PHYSICS, 1 JAN. 1995, NETHERLANDS, vol. 190, no. 1, ISSN 0301-0104, pages 31-41, XP002018080 VAN DER AUWERAER M ET AL: "An assessment of the role of polaron formation to hole transport in a triarylamine doped polymer" ---	1,10
A,P	MACROMOLECULES (1996), 29(7), 2359-64 CODEN: MAMOBX;ISSN: 0024-9297, 1996, XP002018726 KOLB, ERIC S. ET AL: "A New Polymeric Triarylamine and Its Use as a Charge Transport Layer for Polymeric LEDs" -----	1-4,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03852

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-557534	01-09-93	JP-A- 5247458	24-09-93
		WO-A- 9306189	01-04-93
		US-A- 5389444	14-02-95
		JP-A- 5135878	01-06-93

EP-A-610514	17-08-94	US-A- 5536949	16-07-96
		WO-A- 9406157	17-03-94

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR

(72)発明者 ロスト, ヘニング
ドイツ連邦共和国デー07743 イェナ,
シュロスガッセ 11